

**This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

09984

A17 P42 (A35)

SHOW 17.06.75

A(4-D, 4-G, 8-M1, 11-C4B, 11-C4D).
219

09984Y/06

SHOWA DENKO KK
17.06.75-JA-072739 (21.12.76) B05d-03/10 B05d-07/02 C23c-03

Treatment of norbornene polymers prior to plating - by soaking in
alcohols opt. contg. water or other solvents

The starting material is at least one ring-broken polymer or copolymer from (a) ring-broken single polymers of norbornene derivs. contg. at least one cyano radical or substd contg. cyano radicals, (b) ring-open copolymers comprising at least two cpds. from the norbornene derivs. and (c) ring-open copolymers comprising at least 50 mol. % of the norbornene derivs. and copolymerising unsatd. cyclic cpds.

The material is soaked in (1) at least one alcohol from methan 1, ethanol, n-propanol and isopropanol, (2) aq. solns. contg. at least 70 vol. % of the alcohols or (3) mixed solns. comprising at least 80 vol. % of the alcohols and below 20 vol. % of other solvents.

J51148771

(19) 日本国特許庁

公開特許公報

特許頭
 (2000円) 昭和50年 6月27日
 特許庁長官 藤原英雄
 1. 発明の名称 ノルボルネン重合体のメッキ方法
 2. 特許請求の範囲に記載された発明の数
 3. 発明者 住所 東京都町田市源野1丁目9番18号
 氏名 新井文夫 (外3名)
 4. 特許出願人 住所 東京都港區芝大門一丁目13番9号
 氏名 (200) 昭和電工株式会社 代表者 鮎木治雄
 5. 代理人 住所 東京都港區芝大門一丁目13番9号
 氏名 井理士(6579) 青木朗
 56 072439 (外 3名)

⑪特開昭 51-148771

⑬公開日 昭51.(1976)12.21

⑭特願昭 50-72739

⑮出願日 昭50.(1975)6.17

審査請求 未請求 (全10頁)

府内整理番号

7199 47
7199 47
7325 42

⑯日本分類

25(5)K31 805D 7/02
25(5)K3 12 A211 805D 3/10
C23C 3/00

⑭Int.C12

物を浸漬前処理することを特徴とするノルボルネン重合体のメッキ方法。

3.発明の詳細な説明

本発明はシアノ基若しくはシアノ基を含有する酸性物質を有するノルボルネン誘導体の開環共重合体、何少くとも二種の前記ノルボルネン誘導体の開環共重合体及び少なくとも50モル%の前記ノルボルネン誘導体とこれと共重合可能な他の不飽和環状化合物との開環共重合体から成る群から選定された少なくとも一團の開環共重合体又は共重合体の成形物をメッキするにあたり、竹メタノール、エタノール、1-ブロバノール及びイソブロバノールの少なくとも一種のアルコール、

竹前記アルコールを少なくとも20容積分の量まで含む水溶液並びに
 付少なくとも80容積分の前記アルコールと、
 多くとも20容積分の他の溶剤との混合溶液のいずれかの液中に前記開環共重合体又は共重合体成形

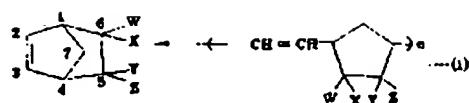
物を浸漬前処理することを特徴とするノルボルネン重合体のメッキ方法。

3.発明の詳細な説明

本発明はシアノ基若しくはシアノ基を含有する酸性物質を有するノルボルネン誘導体の開環共重合体又は該ノルボルネン誘導体同士若しくは該ノルボルネン重合体と他の不飽和環状化合物との開環共重合体の成形物のメッキ方法に関するものである。

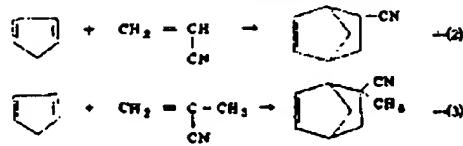
本発明者らの一部は少なくとも一つのシアノ基を含有するノルボルネン誘導体を特徴を触媒系を用いて開環重合させる方法を見出し、特開昭49-100500号公報及び特開昭49-87999号公報に既に記載した。

この後著によれば、下記式に示すようなノルボルネン誘導体の開環重合が高収率で行きわれ、二重結合と五員環を主鎖の繰り返し単位に有する開環重合体が得られる。



上記(1)式においてW, X, Y, Zには種々の置換基が考えられるが、ここに提案する少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を有するノルガルキン誘導体の開環重合体は、W, X, Y及びZの4置換基のうち少なくとも一つがシアノ基又はシアノ基を含む置換基(例えは、
-CH₂CN, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CN, -CH₂CN, -CH₂CH₂CN, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CN)であるものをいう。例えはノルガルキン誘導体モノマーをシクロヘンタジエンとアクリロニトリル又はメタクリロニトリルとからデイールス・アーダー反応により合成した場合には、下記式(2)及び(3)式示すように前記(1)式の5又は6の位或にCN基、又はCN基及びCH₂CN基(他の置換基はすべて水素)のついたものが得られる。

特開昭51-148771(2)



その四多數の、これらに類似せるノルガルキン誘導体モノマーが考えられるが、これらについて前記の公開特許公報又は雑誌「プラスチックス」24, No. 10, 第9日～第12頁に詳細に記載されているのでここでは省略する。

確認した少なくとも一つのシアノ基又はシアノ基を含む置換基を有するノルガルキン誘導体の開環重合体(以下単にシアノ系ノルガルキン重合体と略称する)は透明性をもち、耐熱性やガス遮断性にすぐれ、且つ広い温度範囲において良好な耐衝撃性をもつ剛性高分子材料である。例えは、シクロヘンタジエンとアクリロニトリルから合成した前記5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプタン-2の開環重合体は、ピカット軟化温度が130～135℃と可なり高く、しかも抗張力が

約500 kg/cm²(プレス試片)、衝撃値が約2.71～2.81 J、ノブチと類似的特性もすぐれ、ポリカーボネット、ナイロン、ポリアセタールなどによく類似している。従つて、耐熱性を要求される機械的特性にすぐれた射出成形品を提供できる可能性をもち、例えは、樹脂部品類、電気器具部品類、音響機器、樹脂材料などへの用途展開が期待される。

本発明者等はこのシアノ系ノルガルキン重合体又は共重合体のノック方法について種々検討した。一般にプラスチックのノックにおいて最も重要なことはプラスチック本体とノック材との衝撃力を高めることであり、例えはABS樹脂では複数-クロム酸銀盤のエッティング段階でプラスチックの表面が複数的に酸化されると同時に酸化された表面に防水性が付与され、これによつて密着性に優れたノック材が得られる。然るに、本発明者等は前記各種ノルガルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物をノックするにあたり、その表面の粗面化条件を検討した結果、一般にABS樹脂をなどに用いる複数-クロム酸銀盤のみ又は酸化性

のない酸液若しくは硝酸成いはこれらの水溶液などのみでは、その組合比、濃度、浸漬温度又は浸漬時間などの条件をどんなに変えても、エフテンクの溶解が防ぐなければ化学的の段階でフタレを生じ、エフテンクの形成が防ければ基材にクラックが入つたりして満足な精面化条件が存在しないことを確認した。

従つて本発明者等は前記各種ノルガルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物のノック前処理方法について検査研究した結果、前記各種ノルガルキン誘導体の開環重合体又は共重合体成形物を、通常のノック処理を施す前に、メタノール、エタノール、1-プロパノール又はイソプロパノールなどの脂防族低級アルコール又はこれらの性級アルコールと水、他の溶剤などとの混合浴液から成る前処理液中に浸漬前処理して表面異常を起させることにより、耐熱性にすぐれ且つ表面光沢の良好的ノック材が得られることを見出し、本発明をするに至つた。

本発明に係る前記各種ノルガルキン重合体又は

共重合体成形物のメソッドは、

少なくとも一つのシアノ基若しくはシアノ基を含有する微調節を有するノルボルキン調導体の開環单結合体、尚少なくとも二種の前記ノルボルキン調導体の開環共結合及び尚少なくとも50モル%の前記ノルボルキン調導体とこれと共に重合可能な他の不飽和環状化合物との開環共結合体から成る群から選定された少なくとも一種の開環具合体又は其部分の生成物をメスキするにあたり、

(4) フタノール、エタノール、オーブロバノール及びインプロバノールのうちの少なくとも一種のアルコール。

44 沸騰アルコールを少なくとも70容積分の
量まで含む水溶液並びに

4) 少なくとも 80 部分もの前記アルコールと、
多くとも 20 部分の他の溶剤との混合溶液のい
ずれかの液中に前記開環異合体又は共置合体形成
物を浸漬前処理することから構成される。

本発明で使用されるノルボルネン誘導体ポリマーとしては、シアノ系ノルボルネン誘導体を開環单

があげられる。

本発明で用いられる、上記シアノ系ノルボルキ
ン誘導体と共に組合される不飽和環状化合物としては、例えば、3-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、5-ブトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、5-メチル-3-メトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,5-ジブトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、5,6-ジメトキシカルボニル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、5-メタカルボメトキシ-2-ヘプテ
ル-6-エオキカルボ-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、などのような少なくとも一つのエ
ステル基又はエスチル基を含む環換基を有するノ
ルボルキン誘導体、3-メトキシ-ビシクロ[2.
2.1]-ヘプテン-2、4-ブトキシ-ビシクロ[2.2.1]
-ヘプテン-2、5-メトキシメチル-ビシクロ[2.2.1]
-ヘプテン-2などのような少なくとも一つのユ
ーテル基又はエーテル基を含む
環換基を有するノルボルキン誘導体、4-ブチ-

特開昭51-14877(63)
重合して得られる開環单直合体、少なくとも二種のシアノ基ノルガルキン誘導体を開環共重合して得られる開環共重合体及び少なくとも50質量%のシアノ基ノルガルキン誘導体とこれと共に共重合可能な他の不飽和環状化合物との開環共重合して得られる開環共重合体を含む。

本明示で用いられるシアノ基ノルボルネン誘導体は前述の如くノルボルネン（ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2）の5及び又は6の位置に少なくとも一個のシアノ基又はシアノ基を含む誘導体を有するもので、その他に炭素数1～20のアルキル基若しくはアルケニル基、炭素数4～20のシクロアルキル基、炭素数6～20のアリール基又は炭素数7～20のアラルキル基などの炭化水素基が置換したものと含む。このような化合物としては、例えば、5-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5-シアノ-5-メチル-ビシクロ[2.2.1]-ヘプテン-2、5-シアノメチルビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2、5,6-シアノ-ビシクロ[2.2.1]ヘプテン-2など

6-テトラヒドロ-ジス-フタリジアンハイド
ライト、3,6-メタノ-コ-メチル-1,2,3,6-
ナトロヒドロジスフル酸水物、5,8-タタ/
-コ-メチル-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒド
ロナフタレン-2,3-ジカルボン酸水物などの
ようを少なくとも一つのカルボン酸水物結合を
有するノルボルネン誘導体、3-(2-ビリジル)
-ビシクロ(2,2,1)-ヘプテン-2、5-(3-
ビリジル)-ビシクロ(2,2,1)-ヘプテノ-2、
5-(2,6-ジメチル-4-ビリジル)-ビシク
ロ(2,2,1)-ヘプテン-2、5-(2-キノリル)
-ビシクロ(2,2,1)-ヘプテン-2などのよう
にノルボルネンの3及び/又は6位間に少なくとも
一つの電子原子を含む芳香族性複数環(例えば、
ビタシン環、キノリン環)を有するノルボルネン
誘導体並びに環状オレフィン系化合物などが含まれ
れる。この環状オレフィン系化合物としては、
1,5-シクロオクタジエン、シクロベンタジエ
ン、1,3,9-シクロドデカトリエン、1-クロル
-1,5-シクロオクタジエン及びノルボルナジエ²⁰

特開昭51-143771(4)
ンのようを除く-炭素二重結合を少なくとも二回
有する单環又は多環の芳香族環状ポリエン系化合物
、シクロブテン、シクロヘプテン、シクロオク
テン及びシクロドデセンなどのような单環状カレ
フィン系化合物並びにビシクロ(2,2,1)-ヘブ
テン-2(ノルボルネン)、5-メチル-ビシク
ロ(2,2,1)-ヘブテン-2、6,5'又は5,6-ジ
メチル-ビシクロ(2,2,1)-ヘブテン-2、1,
4;5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オク
タヒドロナフタレン、2-メチル-1,4;5,8-
ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
フタレン、イソブロベニル-ビシクロ(2,2,1)-
ヘブテン-2、2-ヨーブコビル-1,4;5,8-
ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナ
フタレンなどのような多環式オレフィン系化合物
などがあげられる。これらの誘導共合体につい
て不透明者の1部からは、既に、たとえば特開昭
49-77993に検索している。

これらの单量体は、タンクスタン及び/若しく
はセリブデン化合物と有機アルミニウム化合物、²⁰

又はこれらの化合物と、水、過酸化物、エガササ
イド系化合物、有機ハログン化合物、アセタール系
化合物、アルコール類、カルボン酸類、アミン系
化合物、リン含有有機化合物、硅黄含有有機化合物
とを組合せた触媒系により触媒よく陽極共合又は
共重合させることができる。

前記シアノ系ノルボルネン誘導体の陽極共合体
又は共重合体の触媒物は、前記低級アルコール又
はこれと水若しくは前記各顕微鏡との混合液から
成る酸触媒液中に浸漬後、成形体を水洗し、
引き抜いてABS樹脂などに一般に適用される健強
-クロム酸溶液等でエフテンシした後塗化銀-メ
タセチル酸中に浸漬して感光性を付与し、次に塗化
パラジウムの水溶液中に浸漬して活性化した後、
所謂還元型の塗膜解液中に浸漬して表面に金属を
析出させて電導性を与え(所謂化半導)、更にこれ
を陰極として電界メソトを施すことによりメタ
キ酸の導通性もよく且つ美しい外観を呈するメタ
キ酸品とすることができるのである。

なお、前記成形物に、PVC、ABS、AS、ACR、PS など

の高分子、NBR、PBR、SBRなどのゴム、タルク、炭
酸カルシウム、石膏などの充填剤などが混
合されていても本発明は適用される。

前記各種ノルボルネン誘導体の陽極共合体又は
共重合体又は形態の前処理液溶被は、一般にメタノ
ル、エタノール系の前処理液溶被を用いる場合には、
例えば1.5~2.5℃程度の低温で行うのが好まし
く、ヨーブロバノール、イソブロバノール等の溶
被を用いる場合には、例えば3.0~4.0℃程度
の比較的高溫が好ましい。一方、脱脂時間は使用
アルコールの種類、濃度などにもよるが、一般に
莫々20分間程度で、通常は約2~10分間位が
作業性をどちらみて好ましい。なお、この前処理
は、過度時間が長いほど脱脂率が高いが、密着力
は向上するが、表面が荒れたり、クラックが発生
し易くなったりする。また前記各種の低級アルコー
ルの中、メタノールを用いた場合に最も密着力に
優れる。

前処理液溶被として前記低級アルコールと水と
の混合溶液を用いた場合の所要のメカニ性能を保²⁰

ちける水の混合比率は高々 30 容積分であり、20 容積分以下であることが好ましい。水の混合比率が 30 容積分を超えると、十分な膨潤効果が得られず、化学剤の浸透でフクレを生じ好ましくない。次に前記低級アルコールと一液以上の他の剤との混合溶液を前処理液として用いた場合には、精配剤の混合比率は高々 20 容積分、好ましくは 10 容積分以下である。精配の混合比率が 20 容積分を超えると、膨潤溶解作用が過度になり、最終メタキセノンの光沢が失われて好ましくない。

さあここにいう他の剤とは、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン及びエチルベンゼンのような揮発度数 6~9 の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン及び 1,4-ジオキサンのような揮発度 4~6 の環状エーテル類、ジメチルスルホキオキサイド及びジエチルスルホキオキサイドのような揮発度 3~4 のジアルキルスルホキオキサイド類、N,N-ジメチル又はジエチルホルムアミド及び N,N-ジメチル又はジエチルアセトアミドのような揮発度 3~

6 の N,N-ジアルキルカルボン酸アミド類、二塩化メタン、二塩化エタン、二塩化プロパン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、トリクロロエタン、トリクロロエチレン及びベンジルクロライドのような揮発度 1~7 のヘロゲン化炭化水素類、アセトン、メチルアセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、エチル-1-ブチルケトン、ジイソブチルケトン及びシクロヘキサンなどのような揮発度 3~12 のケトン類並びにギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソブチル、酢酸-1-エチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸-1-ブチル、醋酸メチル、醋酸-1-ブチルのような揮発度 2~12 のエステル類をいう。

本を明にみける前処理液の及濃度としては、前述した精配剤-クロム酸系のほかに、一般に用いられない精配液系、精配液-過マンガン酸カリ系、カ性ソーダ-精配液系ではカ性ソーダ 10 容積分以上の水溶液に浸漬した後に精配液に浸漬し、既而-精配液系では 50 容積分以下の酢酸に浸漬した後に精配液に浸漬するのが好ましい。また、本発明の前処理液にガスとしてアルゴン、水蒸気などを使用するプラズマ照射处理を施しこの浸漬に変えることもできる。

さあ前処理後の精配液として、本発明においては、一般に用いられない精配液系、カ性ソーダ-精配液系、精配液-過マンガン酸カリ系では過マンガン酸カリ濃度を 10 容積分以下にするのが好ましく、カ性ソーダ-精配液系ではカ性ソーダ 10 容積分以上の水溶液に浸漬した後に精配液に浸漬し、既而-精配液系では 50 容積分以下の酢酸に浸漬した後に精配液に浸漬するのが好ましい。また、本発明の前処理液にガスとしてアルゴン、水蒸気などを使用するプラズマ照射处理を施しこの浸漬に変えることもできる。

さあ前処理後の精配液として、本発明においては、一般に用いられない精配液系、カ性ソーダ-精配液系、精配液-過マンガン酸カリ系を用いることができる、この場合クロムといつた重金属を没頭液中に含まず、メタキセノンの精配處理上利点が大きい。

本発明に従つたメタキセノン法のメタキセノンは、メタノールなどのアルコール溶媒によつて脂肪成形物の溶解溶解度が崩壊されて融解性を付与し、そこへクロム酸類などが接着して適当に樹脂表面を精細化し、從つてメタキセノンが乗つた時の耐候性が良

く過ぎに外観良好なメタキセノン品が得られるものと思れる。この前処理での摩擦作用は確定であることが必要であつて、例えば二塩化エチレンなどの良剤を単独に用いると表面のアレが残るしく、メタキセノンのフクレ現象がなく耐候性も良好であるが、メタキセノンの表面の光沢を部分的又は全体的に喪失し、商品価値その他の実用性が損われて好ましくない。

以下、実施例を従つて本発明方法を更に詳しく述べる。

実施例 1

乾燥した後、充分遮光液換した 40% のステンレス製のオートクレーブに单體として使用面積に精密薄綿液を用いて液圧下で蒸煮した 6.0 吨の 5-シアノ-ビンクロ [2,2,1]-ヘプテン-3、過酸として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水および精密薄綿液を用いて蒸煮して精製した 6.0 吨の 1,2-ジクロロエタンならびに分子量調節剤として脱水および蒸煮して精製した 6.5.8 吨の 1-ヘキセン-1 (单體に対して

1.0 セル L) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六硝化タンクスチタンの 1.2 - ジクロロエタン溶液 (0.2 セル/L) 1.5 1.2 mL, 1.1 - ジエトキシエタン [(CH₃CH₂O)₂C₂H₅] (第三成分として) の 1.3 - ジクロロエタン溶液 (0.8 セル/L) 1.8 1.2 mL およびジエチルアルキルオウムクロライドの 1.2 - ジクロロエタン溶液 (1.0 セル/L) 1.8 1.6 mL を加え (单量体 1 モルに対して六硝化タンクスチタン 0.6 モリセル, ジエチルアルキルオウムクロライド 3.6 モリセル, 1.1 - ジエトキシエタン 1.8 モリセル, 各溶被の溶媒として使用した 1.2 - ジクロロエタンは前記と同様 (C精製), よく搅拌しながら 70°C において 2 時間重合を行なつた。重合終了後、反応系 (重合系) を放冷してほぼ室温にまでから、反応生成物 (粗重合体) および始発触媒などを含む溶液をオートクレーブから取り出した。この溶液に 200 mL のモノエタノールアミンを添加し、よく搅拌してから多量 (約 80 L) のメチルアルコールに上記の溶液をよく搅拌しながら投入して粗重合体をアセト

ソニ/メチルアルコールにて抽提 - 芳酸を 2 回繰り返した。ついでこの開環重合体を塩化メチレンに再結した。この溶液に 1 モル濃度のトリポリリん酸ナトリウム水溶液で洗浄を行ない、さらに純水で 3 回洗浄を行なつた。開環重合体をアセトンで約 1.0 重量% になるよう希釈した後、多量のメチルアルコールを用いて脱水させた。得られた開環重合体を 45°C において減圧下で 48 時間乾燥を行なつた。その結果、3.2 2 g の白色のフレーダ状の重合体が得られた。この重合体の起元粘度 ($\eta_{\text{M}} = 0.53$ メチルアルキド中, 温度 30°C 減圧 0.1 Pa) は 0.53 であった。

上記方法では 3 - シアノ - ピシタ [(2,2,1)-ヘプテン - 2] の開環重合体を粉末にし、この粉末 1.0 重量% に安定剤として 0.5 重量% の 2,6 - ジ - 第 3 級 - プチル - 9 - クレゾールを添加し、メンブラー混合液を用いて均一に混合し、25mmφ 拉出模によりラベレクトとなし、これを 3 オンスのスクリューインライン型射出成形機を用いて 3 层の長方形平板 (5.0 mm × 8.0 mm) に成形し

結果

た。次いで、この成形板をモノノール液中に常温で 5 分間灰液前処理を施し、水洗後これを硫酸 - クロム酸混液 ([H₂SO₄] 4.00 mol/L, [CrO₃] 2.09 mol/L) 中で 60°C で 10 分間浸漬エクサンダし、充分に水洗後更に常温で塩化第一メスの塩酸強性液に 2 分間及び塩化ペラジウムの塩酸性液中に約 1 分間浸漬して上記良品平板の表面に重合性付与処理及び活性化処理を施した。

次いでこれを常温で市販の化学鋼メタル板中に約 1.5 分間浸漬してその表面に厚さ 0.5 μ の金属膜の被膜を形成した後、更に電解用酸性溶液で電流密度 2 ~ 3 A/dm² の条件で 1 小時間电解したところ、上記の金属鋼板壁面上に更に電解液のメタル被膜が約 40 μ の厚さで形成された。

得られたメタル層は美しい金属膜を呈したもののが得られ、メタル層の荷造りは、サンブルに 10 両の切れ目を入れ、引張試験機によつて毎分 1.0 mm の引張速度及び 90° の引張角度で引張り耐破强度を測定した結果、2.3 2 kg/cm² と優れた荷造り性を示した。

実験例 2 ~ 1 1 及び比較例 1 ~ 1

実験例 1 の方法で得られた 3 - シアノ - ピシタ [(2,2,1)-ヘプテン - 2] の開環重合体から実験例 1 と同様にして調製した射出成形平板を用いて、前処理後、硫酸 - クロム酸混液及び前処理時間を第 1 表に示すように色々と化させて前処理し、水洗後硫酸 - クロム酸混液 ([H₂SO₄] 4.00 mol/L, [CrO₃] 2.09 mol/L) 中で 60°C, 10 分間浸漬エクサンダし、次いで充分水洗して実験例 1 と同様に電解性付与から電解メタルまでの処理を順次施した。得られたメタル層の耐破强度を実験例 1 と同様にして測定した。結果を第 1 表に示す。

以下余山

第 1 表

実験例No.	前処理液	温度	時間	メタノール濃度	表面外観	
					(℃)	(分)
実験例 2	メタノール	25	3	2.04	光沢美観	
3	メタノール	25	3	2.45	メタノール	
4	メタノール	35	3	2.43	メタノール	
5	エタノール	25	3	1.57	メタノール	
6	メタノール	25	10	1.93	メタノール	
7	メタノール	35	3	1.78	メタノール	
8	エーテル	35	10	1.36	メタノール	
9	メタノール	45	10	1.94	メタノール	
10	ソルブロバノール	35	10	1.30	メタノール	
11	メタノール	45	10	1.82	メタノール	
比較例 1	メタノール	45	10	0.42	スキップ	
2	エーテル	45	10	0.43	スキップ	
3	グリセリン	60	10	0.15	スキップ	
4	ベンジルアルコール	25	10	0.29	クラック	
5	シクロヘキサン	25	10	0.13	スキップ	
6	二塩化エチレン	35	3	0.91	クラック	
7	アセトン	25	3	0.58	アセトン	
8	MEK	25	3	0.51	アセトン	
9	DMP	25	3	0.47	アセトン	
10	酢酸エチル	25	3	0.52	アセトン	
11	前処理なし	—	—	0.09	スキップ	

MER、DMF 又は酢酸エチルとを混合した液を用いてそれぞれ各面で 5 分間浸漬処理した。水洗後、実験例 1 と同じ組成の強化一クロム酸温液中に 60℃ で 10 分間浸漬エクランダし、実験例 1 と同様に電解メタノールまでの處理を施した。丹られたメタノールの剥離強度を実験例 1 と同様にして測定し、結果をメタノール層表面の外観と共に第 2 表に示す。

第 2 表の結果から明らかなように、前処理液組成においてアルコールと混合される水又は各種有機の比容が 40 容積 % 以上になるとメタノール面にスキップやクラックが発生して表面外観が損なう実用的でないことを確認した。

以下余白

特開昭51-14877号

第 1 表の結果から明らかなように、アルコールでは実験例 1 ～ 3 の脂肪族アルコールを純粋代換として用いた場合に実用性のある剥離力（剝離強度）を示したが、炭素数 4 以上の脂肪族アルコール、多価アルコール、芳香族アルコール、脂肪族アルコールの場合は本発明の前処理効果を呈さず実用性ある剥離力を示さないばかりか、メタノール面にスキップ（skip）現象と呼ばれるフタレが発生して好ましくないかつた。また使用ノルガルネン樹脂を合化に対する反応剤である二塩化エチレン、アセトン、メチルエチルケトン（MEK）、N,N-ジメチルホルムアミド（DMP）、酢酸エチルなどの中割剤を単独で前処理液として用いた場合には、剥離力はある程度改善されるものの、メタノール面が荒れ、クラックが発生して実用性のないことが確認された。

実験例 12 ～ 21 及び比較例 12 ～ 14

実験例 1 の熱可塑性合化から実験例 1 と同様にして射出成形平板を作成し、前処理液として炭素数 1 ～ 3 の脂肪族アルコールと、水、アセトン、

第 2 表

実験例No.	前処理液組成	表面外観	メタノール濃度	
			(%)	(kg/cm ²)
実験例 12	メタノール 90 水 10	1.35	光沢美観	
13	メタノール 70 水 30	0.98	メタノール	
14	メタノール 90 アセトン 10	2.62	メタノール	
15	メタノール 90 MEK 10	2.55	メタノール	
16	メタノール 90 DMP 10	2.59	メタノール	
17	メタノール 90 酢酸エチル 10	2.74	メタノール	
18	メタノール 80 水 20	1.61	メタノール	
19	エタノール 90 水 10	2.01	メタノール	
20	メタノール 80 水 20	1.18	メタノール	
21	エーテル 90 水 10	1.40	メタノール	
比較例 12	メタノール 80 水 40	0.38	スキップ	
13	メタノール 70 酢酸エチル 30	1.32	クラック	
14	メタノール 70 酢酸エチル 60	1.31	クラック	
15	エタノール 60 水 40	0.88	メタノール	
16	エーテル 60 水 40	0.85	メタノール	

30

実験例 22~27 及び比較例 17~18

乾燥後、充分空氣置換した 2.0 g のステンレス鋼オートクレーブに单量体として実験例 1 と同様にして精製した 2.0 g 級 (1.7 モル) の 5-シアノ-ビンタロ [2.2.1] -ヘブテン-2 及び精密減圧蒸留装置を用いて減圧下で蒸留精製した 0.43 g (0.2 モル) の 5-シアノ-ビンタロ [2.2.1] -ヘブテン-2、溶媒として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水及び蒸留して精製した 11.4 g の 1,2-ジクロロエタン並びに分子量調節剤として脱水および蒸留して精製した 24.6 g の 0-ヘキセン-1 (单量体に対して 1.0 モル%) を仕込み、充分攪拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンクステンの 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.2 モル/4) 1.0~0.4 g、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル/4) 1.0 g をよりジエチルアルミニウムクロライドの 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル/4) 1.20 g (单量体西量 1 モルに対して六塩化タンクステン 1.0 ミリモル、ジエ

タルアルミニウムクロライド 6.0 ミリモル、1,1-ジエトキシエタン 3.0 ミリモル) を加え、7.0 g にかけてよく搅拌しながら 5 時間混合を行なつた。重合完了後、実験例 1 において開閉重合体を精製したと同じ方法で精製を行なつた。その結果、2.41 g のほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。この重合体の元素分析を行なつたところ、5.3-シアノ-ビンタロ [2.2.1] -ヘブテン-2 を 11.8 モル含有する共重合体であることがわかつた。得られた重合体の過元佔率 (DME 中、重量 3.0 °C、濃度 0.1 g/4L) は 0.49 である。

この開閉重合体 1.00 g を重合触媒として 0.5 重合器の 2,6-ジ-第 3 級-ブチル- α -チアソールを実験例 1 と同様にして混合し、射出成形平板を形成した。この平板をメタノール洗浄度 15 度中性常温で 3~5 分又は 10 分間浸漬し、水洗後、硫酸-クロム酸混液 (ム酸又はヨード) を用いて 60 °C、10 分間エクチング処理し、次いで実験例 1 と同様にして電解マッキまでの処理を施した。結果を第 3 表に示す。

第 3 段から明らかのように、メタノール処理を行つた場合には着色の異なる二つの残渣-クロム酸混液 A 及び B ひいづれでエンチング処理した場合にも実用に十分な表面性 (吸着度、A 残留率 > B 残留率) 及び外観を示したが、前処理を行なわない場合はいずれも不良であつた。

第 3 表

実験例又は 比較例 No.	メタノール 前処理時間 (分)	硬度-クロム 酸混液 グレード	割離 メフキ 浓度	
			初期 浓度 g/g	表面外観
実験例 22	メタノール 3	△ 液 ¹	2.15	光沢美観
23	4	5	2.20	✓
24	✓	10	2.28	✓
25	✓	5	B 液 ²	1.20
26	✓	5	✓	1.31
27	✓	10	✓	1.89
比較例 17	前処理なし	—	△ 液 ¹	0.22 [スクリップ]
18	✓	—	B 液 ²	0.17 [スクリップ]

(注) ¹; H₂SO₄ 400 ml/L + CrO₃ 20 g/L
²; H₂SO₄ 200 ml/L + CrO₃ 400 g/L

実験例 28~33 及び比較例 19

乾燥した後、充分空氣置換した 2.0 g のステンレス鋼オートクレーブに单量体として実験例 1 において開閉重合体を製造するさいに精製した 1.67 g の 5-シアノ-ビンタロ [2.2.1] -ヘブテン-2 (1.4 モル) および精密減圧蒸留装置を用いて減圧下で蒸留精製した 1.00 g の 5-メチル-5-メトキシカルボニル-ビンタロ [2.2.1] -ヘブテン-2 (0.6 モル)、溶媒として使用直前に水素化カルシウムを用いて脱水および蒸留して精製した 9.0 g の 1,2-ジクロロエタンをらびに分子量調節剤として脱水および蒸留して精製した 14.8 g の 0-ヘキセン-1 (单量体に対して 0.6 モル%) を仕込み、充分搅拌した。この溶液に重合触媒として六塩化タンクステンの 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.2 モル/4) 7.5~0.4 g、1,1-ジエトキシエタン (第三成分として) の 1,2-ジクロロエタン溶液 (0.6 モル/4) 7.5~0.4 g 及びジエチルアルミニウムクロライド 1,2-ジクロロエタン溶液 (1.0 モル/4) 9.0~0.4 g

(单量体 1 モルに対して六塩化タンクスチル 0.75 モル、ジエチルアルミニウムクロライド 4.5 モル、1,1-ジエトキシエタン 2.25 ミリモル)を加え、70℃においてよく攪拌しながら 5 分間反応を行なつた。反応終了後、実施例 1 において同様单量体を精製したと同じ方法で精製を行なつた。その結果、2.39g のほぼ白色の粉末状の重合体が得られた。得られた重合体の元素分析を行なつたところ、5-シアノ-2-ピソクロロ [2,2,1]-ヘプテン-2 を 71.3 モル含有する共重合体であることがわかつた。この重合体の屈折率 (η_{D^20}) はメタナルカルムアミド中、温度 30°C、濃度 0.1 g/dL は 0.72 でもつた。

どのようにして得た湖港共重合体 1.00 重量部に、安定剤として 0.5 重量部の 2,6-ジ- α -ブチル- ω -ケゾールを実施例 1 と同様にして混合し、射出成形平板を作成した。前処理液としてメタノール、エタノール、 α -ブロバノール又はこれらの混合液を用いて前処理し、水洗後、実施例 1 と同様にして構成-クロム酸脱色による

特開昭51-1487719
エフテング処理から電解メソキ層まで順次施した。図 4 表に示すように、メソキ層の密着力は実用上十分な強度をもち、メソキ表面は光沢ある外観を呈した。

第 4 表

実施例又は 比較例No.	前処理液	屈折		メソ 表面外觀
		初期屈度	温度	
実施例 2.8	メタノール	25.3	1.80	光沢美觀
	"	25.10	1.92	"
3.0	エタノール	25.5	1.36	"
3.1	α -ブロバノール	35.10	1.27	"
3.2	メタノール/エタノール (50:50)	25.5	1.71	"
3.3	α -ブロバノール (50:50)	25.5	1.55	"
比較例 1.9	前処理なし	-	-	0.12 シラップ

実施例 3.4

実施例 1 で用いた 5-シアノ-2-ピソクロロ [2,2,1]-ヘプテン-2 の湖港共重合体の射出成形平板

を用いて電解メソキを施した。メソキ方法はメタノール中に常温で 5 分間浸漬前処理し、水洗後、硫酸-過マンガン酸カリ温液 ([BaSO₄] 4.00 g/L, [KMnO₄] 2.0 g/L) 中に 60°C で 10 分間浸漬後エフテングし、水洗後(脱脂)と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。得られたメソキ層は美しい外観を呈し、メソキ層の密着力は実施例 1 と同様の方法で測定した結果 2.10 N/mm の屈折強度を示した。

実施例 3.5

実施例 3.4 において用いた 5-シアノ-2-ピソクロロ [2,2,1]-ヘプテン-2 の湖港共重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 10 分間浸漬前処理し、水洗後これを硫酸 ([BaSO₄] 6.00 g/L) 单液液中で 25°C で 5 分間浸漬エフテング処理し、水洗後、実施例 1 と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。得られたメソキ層は美しい外観を呈し、屈折強度は 1.05 N/mm であるつた。

実施例 3.6

実施例 3.4 の湖港共重合体の射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 5 分間浸漬前処理し、水洗後カソード水溶液 ([NaOH] 5.0 重量%) 中に 50°C で 5 分間浸漬し、充分水洗後実施例 3.5 で用いた前処理液中で 25°C で 5 分間浸漬エフテング処理した。次いで水洗後、実施例 1 と同様にして、構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。

得られたメソキ層は光沢ある美しい外観を呈し、メソキ層の密着力 (屈折強度) は 1.83 N/mm であつた。

実施例 3.7

実施例 3.4 で用いた射出成形平板をメタノール前処理液中に常温で 10 分間浸漬前処理し、水洗後硫酸水溶液 (硫酸浓度 4.5 重量%) 中に常温で 5 分間浸漬し、充分水洗後実施例 3.6 と同様にして構成性付与から電解メソキまでの処理を順次施した。

得られたメソキ層は光沢ある美しい外観を呈し、密着力 (屈折強度) は 0.13 N/mm であるつた。

実験例3-5

実験例3-4で用いた射出成形平板をメタノール900cc/と酢酸エチル100cc/の混合液中に置置て10分間後測定器を出し、水洗後乾燥した。この前処理成形板をEPC-2005-2813ST(インターナショナルプラスチック社製)を用いて圧力0.5 Torr、100ワットで5分間ガスとして水蒸気を用いてブローメッキ照射を行なつた。このブローメッキ照射した成形板に実験例1と同様にして感光性樹脂から遮光マスクまでの距離を順次変更した。

得られたマスク部は光沢ある美しい外観を呈し、耐衝撃力(剝離強度)は1.75kg/cmであった。

なお、メタノール・酢酸エチル混合液中の前処理を行ななかつた以外は上と同様にして実験例3-4の射出成形平板にマスクを施したこと、マスク部の耐衝撃力(剝離強度)は0.23kg/cmで外側はスキンシップといわれるフクレが発生した。

特許第51-148771号

6. 送別内訳の目次

- | | |
|----------|-----------|
| (1) 特許権者 | 1 項 |
| (2) 明細書 | 1 項 |
| (3) 図面 | 1 頁 / 1 頁 |
| (4) 著作権 | 1 項 |

7. 国外以外の定め方、特許出願人または代理人

- | | |
|---------|------------------------|
| (1) 著明者 | |
| 住所 | 神奈川県横浜市鶴見区北幸尾4-29-9 |
| 氏名 | 吉良正明 |
| 住所 | 神奈川県横浜市鶴見区富士塚一丁目13番12号 |
| 氏名 | 上島雄 |
| 住所 | 東京都板橋区玉川4丁目19番34号 |
| 氏名 | 賀屋龍輔 |

(2) 特許出願人

- | | |
|---------|----------------------|
| 会社名 | |
| (3) 代理人 | |
| 住所 | 北京市西城区光明胡同6号地銀光復ノ門ビル |
| | 電話 504-0721 |
| 氏名 | 弁理士(7210) 西谷和之 |
| 住所 | 同所 |
| 氏名 | 弁理士(7751) 石田義 |
| 住所 | 同所 |
| 氏名 | 弁理士(7107) 山口昭之 |